

516506

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011696 A1

(51) 国際特許分類7: C23C 26/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009687

(22) 国際出願日: 2003年7月30日 (30.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2002-220971 2002年7月30日 (30.07.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo (JP). 石川島播磨重工業株式会社 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP). 落合 宏行 (OCHIAI,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒350-1317 埼玉県狭山市

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 後藤 昭弘 (GOTO,Akihiro) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 秋吉 雅夫 (AKIYOSHI,Masao) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI,Hiroaki); 〒100-0013 東京都千代田区霞ヶ関三丁目2番6号 東京俱楽部ビルディング Tokyo (JP).

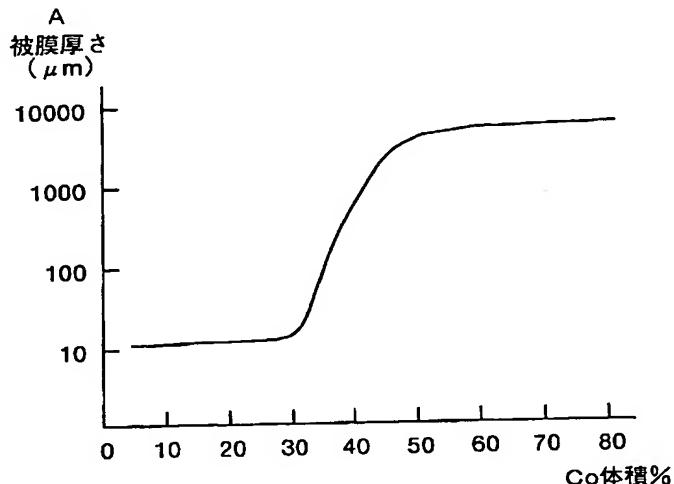
(81) 指定国(国内): CA, CN, IL, IN, JP, KR, RU, SG, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

[統葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR ELECTRIC DISCHARGE SURFACE TREATMENT, ELECTRIC DISCHARGE SURFACE TREATMENT METHOD AND ELECTRIC DISCHARGE SURFACE TREATMENT APPARATUS

(54) 発明の名称: 放電表面処理用電極および放電表面処理方法並びに放電表面処理装置



A... THICKNESS OF COATING FILM (μm)  
B... VOLUME% OF Co

WO 2004/011696 A1

(57) Abstract: To form a thick film through a coating conducted by a submerged pulse-discharge treatment, not less than 40 volume % of a metal material, which never or hardly forms a carbide, is contained in an electrode as an electrode material.

(57) 要約: 液中パルス放電処理によるコーティングにより厚膜の形成を行うために、電極材料として炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を40体積%以上電極中に含ませる。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 放電表面処理用電極および放電表面処理方法並びに放電表面処理装置

## 5 技術分野

この発明は、金属粉末、金属化合物の粉末、あるいは、セラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体等を電極として、この電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成あるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理用電極および放電表面処理方法並びに放電表面処理装置に関するものである。

## 背景技術

液中放電加工法によって金属材料の表面をコーティングして、耐食性、耐磨耗性を高める技術は、既に公知である。その技術の一例としては、次のようなものがある。

例えば、WC (タンクステンカーバイド) とC<sub>o</sub>の粉末を混合して圧縮成形した電極で液中パルス放電を行うことによりこの電極材料をワークに堆積させ、この後、別の電極 (例えば、銅電極、グラファイト電極) によって、再溶融放電加工を行い、より高い硬度と高い密着力を得る方法が開示されている (特許文献1 参照)。すなわち、WC-C<sub>o</sub>の混合圧粉体電極を用いて、ワーク (母材S 50 C) に液中で放電加工を行い、WC-C<sub>o</sub>をワークに堆積させ (1次加工)、次いで銅電極のようなそれほど消耗しない電極によって再溶融加工 (2次加工) を行う。この結果、1次加工のままでは、堆積組織は硬度 (ビッカース硬さH<sub>v</sub>) もH<sub>v</sub> = 1410程度であり、また空洞も多かったが、2次加工の再溶融加工によって被覆層の空洞が無くなり、硬度もH<sub>v</sub> = 1750と向上している。この方法によって、ワークである鋼材に対しては硬くしかも密着度のよい被覆層が得ら

れる。

ところが、上述の方法では、ワークとして超硬合金のような焼結材料の表面に強固な密着力を持った被覆層を形成することは困難である。この点に関し、本発明者らの研究によると、硬質炭化物を形成する Ti 等の材料を電極として、ワークとの間に放電を発生させると、再溶融の過程なしに強固な硬質膜をワークの金属表面に形成できることがわかった。これは、放電により消耗した電極材料と加工液中の成分である炭素 C が反応して TiC が生成することによるものである。

また、TiH<sub>2</sub> (水素化チタン) など、金属の水素化物の圧粉体を電極として、ワークとの間に放電を発生させると、Ti 等の材料を使用する場合よりも、早くそして密着性よく、硬質膜を形成できる技術が開示されている (特許文献 2 参照)。更には、TiH<sub>2</sub> (水素化チタン) 等の水素化物に他の金属やセラミックスを混合した圧粉体を電極として、ワークとの間に放電を発生させると硬度、耐磨耗性等様々な性質をもった硬質被膜を素早く形成することができる技術も開示されている。

また、別の技術として、予備焼結により強度の高い表面処理電極が製造できることが開示されている (特許文献 3 参照)。すなわち、WC 粉末と C<sub>o</sub> 粉末を混合した粉末からなる放電表面処理用電極を製造する場合、WC 粉末と C<sub>o</sub> 粉末を混合し圧縮成形してなる圧粉体は、WC 粉末と C<sub>o</sub> 粉末を混合して圧縮成形しただけでもよいが、ワックスを混入した後圧縮成形すれば圧粉体の成形性が向上する。この場合、ワックスは絶縁性物質であり、電極中に大量に残ると電極の電気抵抗が大きくなつて放電性が悪化するので、圧粉体電極を真空炉に入れて加熱することでワックスを除去している。この時、加熱温度が低すぎるとワックスが除去できず、温度が高すぎるとワックスが煤になって電極の純度を劣化させるので、ワックスが溶融する温度以上かつワックスが分解して煤になる温度以下に保つ必要がある。そして、真空炉中の圧粉体を、高周波コイルなどにより加熱し、機械加工に耐えうる強度を与え、かつ硬化しすぎないように、例えば白墨程度の硬度まで焼成する (これは予備焼結状態と呼ばれる)。この場合、炭化物間の接触部

においては相互に結合が進むが比較的焼結温度が低く本焼結に至らない温度のため弱い結合となっている。このような電極で放電表面処理を行なうと、緻密で均質な被膜が形成できることが判明している。

5 上述の従来技術は、いずれの場合においても被膜の硬さや密着性、耐磨耗性や被膜形成の迅速性、被膜の緻密性と均質性という点に特徴があるものの、膜厚に  
関しては十分なものがなく更に改良を要する。

一般的な被膜を厚く盛り上げる技術としては、いわゆる溶接・溶射がある。溶接（ここでは肉盛溶接をいう）は、ワークと溶接棒との間の放電により溶接棒の材料をワークに溶融付着させる方法である。また、溶射は、金属材料を溶かした  
10 状態にし、スプレー状にワークに吹きつけ被膜を形成させる方法である。いずれの方法であっても人手による作業であり、熟練を要するため、作業をライン化することが困難であり、コストが高くなるという欠点がある。また、特に溶接は、熱が集中してワークに入る方法であるため、厚みの薄い材料を処理する場合や、  
15 単結晶合金・一方向凝固合金など方向制御合金のように割れやすい材料では、溶接割れが発生しやすく歩留まりが低いという問題もある。

#### 特許文献 1

特開平5-148615号公報

#### 特許文献 2

特開平9-192937号公報

#### 20 特許文献 3

特許第3227454号

#### 非特許文献 1

「放電表面処理（EDC）による厚膜の形成」後藤昭弘他、型技術、（19  
99）、日刊工業新聞社

25 しかしながら、上述のような従来の放電表面処理では硬質被膜を形成することに主眼をおいていたので、電極材料としては硬質セラミックス材料、あるいは、放電のエネルギーにより加工液中の油の成分であるC（炭素）と化学反応して硬質

炭化物を形成する材料を主成分としている。しかし、硬質材料は一般的に融点が高い・熱伝導が悪いなどの特性を持っており、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の薄膜の形成は緻密にできるが、数 $100\ \mu\text{m}$ 以上の緻密な薄膜の形成は極めて困難であった。

本発明者らの研究に基づく文献にはWC-Co (9:1) 電極を用いて $3\text{ mm}$ 程度の薄膜が形成できたことが示されているが(非特許文献1参照)、被膜形成が安定せず再現が困難であること、一見金属光沢があり緻密に見えるが空孔が多く脆い被膜であること、金属片などで強く擦ると除去されてしまうほど弱い状態である、などの問題があり、実用には困難なレベルである。

また、上述の被膜を盛り上げるすなわち厚膜にする溶接や溶射に関しては、手間がかかりライン化することが困難でコスト高となること、溶接割れが発生し歩留まりが低いことのため、依然として問題である。

この発明は、上記に鑑みてなされたもので、従来の液中パルス放電処理によるコーティングで困難であった厚膜の形成を行なう放電表面処理用電極および放電表面処理方法並びに放電表面処理装置を提供することを目的とする。また、液中パルス放電処理によるコーティングにおいて良質の被膜の形成を行う放電表面処理用電極および放電表面処理方法並びに放電表面処理装置を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明にかかる放電表面処理用電極にあっては、金属粉末、金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極において、電極材料として炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を40体積%以上含むことを特徴とする。

この発明によれば、電極材料として炭化しにくい材料を上記の範囲で含むこと

で液中パルス放電処理の際に炭化物にならず金属のまま被膜に残る金属材料が増えることとなり、液中パルス放電処理により厚膜の被膜を安定して形成することが可能となる。

## 5 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の実施の形態1にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図であり、第2図は、被膜厚さとC<sub>o</sub>重量%との関係を示す特性図であり、第3図は、電極での電圧および電流波形図であり、第4図は、被膜厚さと処理時間との関係を示す特性線図であり、第5図は、電極中におけるC<sub>o</sub>の含有量が70体積%の場合に形成した被膜を例示する写真であり、第6図は、この発明にかかる放電表面処理装置の一例を示す概略構成図であり、第7図は、この発明の実施の形態2にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図であり、第8図は、この発明の実施の形態3にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図であり、第9図は、被膜厚さとC<sub>o</sub>重量%との関係を示す特性図であり、第10図は、この発明の実施の形態4にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図であり、第11図は、この発明の実施の形態5にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図であり、第12図は、この発明にかかる放電表面処理装置の一例を示す概略構成図であり、第13図は、この発明の実施の形態6にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図であり、第14図は、航空機エンジン材料の変遷を示す図である

## 発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明するために、添付の図面に従ってこれを説明する。なお、本発明は、以下の記述に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。また、添付の図面においては、理解の容易のため、各部材における縮尺が異なる場合がある。

## 実施の形態 1

第 1 図は、この発明の実施の形態 1 にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図である。第 1 図において、金型の上パンチ 103、金型の下パンチ 104、金型のダイ 105 で囲まれた空間には、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) 粉末 101 及び Co (コバルト) 粉末 102 からなる混合粉末が充填される。そして、この混合粉末を圧縮成形することにより圧粉体を形成する。放電表面処理加工に当たっては、この圧粉体が放電電極とされる。

電極の製造においては、前述したように従来、放電表面処理は硬質被膜の形成、それも特に常温に近いところでの硬質被膜の形成に主眼がおかれて、硬質炭化物を主成分とする被膜を形成するというのが現状である (例えば、特願 2001-23640 号にもこのような技術の開示がある)。このような炭化物を主成分とするような被膜を形成する技術では、緻密な被膜を均一に形成することが可能であるが、被膜の厚さを数 10 μm 程度以上には厚くできないという問題があることは前述したとおりである。

しかし、本発明者らの実験によると、電極材質の成分に、炭化物を形成しないあるいは炭化物を形成しにくい材料を添加するに従い、被膜を厚くできることがわかつってきた。従来は、炭化物を形成しやすい材料の割合が多く含まれており、例えば、Ti などの材料を電極に含むと、油中での放電により化学反応を起こし、被膜としては TiC (炭化チタン) という硬質の炭化物になる。表面処理が進むにつれて、ワーク表面の材質が鋼材 (鋼材に処理する場合) からセラミックスである TiC に変わり、それに伴い、熱伝導・融点などの特性が変化する。ところが、炭化しないあるいは炭化しにくい材料を電極に加えることで被膜は炭化物にならず、金属のまま被膜に残る材料が増えるという現象が生じた。そして、この電極材料の選定が、被膜を厚く盛り上げるのに大きな意味を持つことが判明した。この場合、硬度、緻密性、および均一性を満たすことは当然であり、厚膜を形成する前提である。

第 1 図に示すように、炭化物である Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) と炭化物を形成

しにくい材料であるCo (コバルト) とを混合した粉末を圧縮成形し、その後に電極強度を増すため加熱して電極を製作した場合、炭化物を形成しにくいCoの量を変化させることで厚膜の形成しやすさが変わっていく。第2図はこの様子を示したものである。電極を作製する際の粉末を圧縮成形圧は約100 MPa 5 であり、加熱温度は400°Cから800°Cの範囲で変化させた。Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) が多いほど加熱温度は高くし、Co (コバルト) が多いほど温度を低くした。これは、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) が多い場合には製作した電極が脆くなりやすく低い温度で加熱してもすぐに崩れてしまうのに対し、Co (コバルト) が多い場合には加熱温度が低くても電極の強度が強くなりやすかったためである。プレスの際には成形性をよくするためにプレスする粉末に少量 (重量で2 10 %から3%) のワックスを混合した。ワックスは加熱の際に除去される。Cr<sub>3</sub> C<sub>2</sub> (炭化クロム) は粒径3 μm～6 μm程度の粉末を使用し、Coは粒径4 μm～6 μm程度の粉末を使用した。ベースとなる材質はCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) である。使用した放電のパルスは第3図に示すような波形であり、パルス条件 15 は、ピーク電流値i<sub>e</sub>=10 A、放電持続時間 (放電パルス幅) t<sub>e</sub>=64 μs、休止時間t<sub>o</sub>=128 μs、15 mm×15 mmの面積の電極において被膜を形成した。そして、処理時間は15分である。極性は、電極がマイナス、ワークがプラスの極性を使用した。第3図では、電極がマイナス、ワークがプラスの極性の場合に、縦軸上側になるように表示している。

20 このようなパルス条件に基づいて被膜を形成した場合、製作した電極内にあって、Coが含有する重量%によってワーク上に形成される被膜の厚さが異なり、第2図によれば、Co含有量が低い場合には10 μm程度の膜厚であったものがCo含有量30体積%程度から次第に厚くなり、Co含有量50体積%を過ぎたころから10000 μm近くにまで厚くなることを示している。

25 このことを更に詳細に述べる。上記のような条件に基づいてワーク上に被膜を形成した場合、電極内のCoが0%の場合、すなわち、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) が100重量%の場合には、形成できる被膜の厚さは10 μm程度が限界であ

り、それ以上厚みを増すことはできない。また、炭化物を形成しにくい材料が電極内にない場合の処理時間に対する被膜の厚さの様子は第4図のようになる。第4図によれば、処理の初期は、被膜が時間とともに成長して厚くなり、あるところ（約5分/cm<sup>2</sup>）で飽和する。その後しばらく膜厚は成長しないが、ある時間（20分/cm<sup>2</sup>程度）以上処理を続けると今度は被膜の厚みが減少しはじめ、最後には被膜高さはマイナス、すなわち掘り込みに変わってしまう。ただし、掘り込んだ状態でも被膜は存在しており、その厚み自体は10μm程度であり、適切な時間で処理した状態とほとんど変わらない。したがって5分から20分の間での処理時間が適切と考えられる。

第2図に戻り、電極内に炭化しにくい材料であるCo量を増やすにしたがい厚くできるようになり、電極中におけるCo量が30体積%を超えると形成される被膜の厚さが厚くなり始め、40体積%を超えると安定して厚膜が形成しやすくなることが判明した。図2のグラフには、Co量30体積%程度から滑らかに膜厚が上昇するように記載しているが、これは、複数回の試験を行なった平均値であり、実際には、Co量が30体積%程度の場合には、厚く被膜が盛り上がりない場合があったり、厚く盛りあがった場合でも、被膜の強度が弱い、すなわち、金属片などで強く擦ると除去されてしまう場合などがあり、安定しない。より好ましくはCo量が50体積%を超えるとよい。このように被膜中に金属として残る材料を多くすることにより、炭化物になっていない金属成分を含む被膜を形成することができ、安定して厚膜が形成しやすくなる。ここでいう体積%は混合するそれぞれ粉末の重量をそれぞれの材料の密度で割った値の比率のことであり、粉末全体の材料の体積中においてその材料が占める体積の割合である。第5図に電極中におけるCoの含有量が70体積%の場合に形成した被膜の写真を示す。この写真は、厚膜の形成を例示するものである。第5図に示す写真においては2mm程度の厚膜が形成されている。この被膜は15分の処理時間で形成されたものであるが、処理時間を増せばさらに厚い被膜にすることができる。

このようにして、電極内にCo等の炭化しにくい材料あるいは炭化しない材料

を40体積%以上含有する電極を用いることによって、放電表面処理によりワーク表面に安定して厚い被膜を形成することができる。

上記においては、炭化物を形成しにくい材料としてCo(コバルト)を用いた場合について説明したが、Ni(ニッケル)、Fe(鉄)なども同様の結果を得られる材料であり、本発明に用いて好適である。

なお、ここでいう厚膜とは、組織の内部(パルス状の放電により形成する被膜であるため、最表面は面粗さが悪く一見光沢がないように見える)が金属光沢を持つような緻密な被膜のことである。Co(コバルト)のような炭化物を形成しにくい材料が少ない場合でも、電極の強度を弱くすると付着物は盛り上がることがある。しかし、このような付着物は緻密な被膜ではなく、金属片などで擦ると容易に除去できるようなものである。前述の特許文献1などに記載されている堆積層は、このような緻密ではない被膜であり、金属片などで擦ると容易に除去できるものである。

また、上記の説明においては、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(炭化クロム)およびCo粉末を圧縮成形して加熱し電極を形成した場合について説明したが、圧縮成形した圧粉体を電極として使用してもよい場合もある。しかし、緻密な厚膜を形成するためには、電極の硬さが硬すぎても軟らかすぎてもよくなく、適切な硬さが必要である。一般的には、加熱処理が必要である。圧粉体を加熱することは成形の維持や固化につながる。電極の硬さは、電極材料の粉末の結合の強さに層間があり、放電による電極材料のワーク側への供給量に関係している。電極の硬さが硬い場合には、電極材料の結合が強いため、放電が発生しても少量の電極材料しか放出されず、十分に被膜形成ができない。逆に電極の硬さが低い場合には、電極材料の結合が弱いため、放電が発生すると、大量の材料が供給され、この量が多すぎる場合には、十分放電パルスのエネルギーで溶融させることができず、緻密な被膜を形成できなくなる。同じ原料の粉末を使用した場合、電極の硬さ、すなわち、電極の材料の結合状態に影響をあたえるパラメータが、プレス圧と加熱温度である。本実施例では、プレス圧の例として約100MPaを使用したが、このプレスを

されに上げると加熱温度を低くしても同じような硬さが得られる。逆に、プレス圧を低くすると、加熱温度を高めに設定する必要があることがわかった。この事実は、本実施例だけでなく、本発明中の他の実施例にも当てはまるものである。

また、本実施例では、放電条件の例として1つの条件での試験結果を示したが、  
5 被膜の厚さなど異なるが、他の条件でも、同様の結果が得られることはいうまで  
ない。この事実も、本実施例だけでなく、本発明中の他の実施例にも当てはまる  
ものである。

第6図は、本発明の第1の実施の形態にかかる放電表面処理装置を示す概略構成図である。第6図に示すように、本実施の形態にかかる放電表面処理装置は、  
10 上述した放電表面処理用電極であり、炭化物を形成しないもしくは形成しにくい  
金属材料を40体積%以上含んだ粉末を圧縮成形した圧粉体、またはこの圧粉体  
を加熱処理した圧粉体からなる電極203と、加工液205である油と、電極2  
03とワーク204とを加工液中に浸漬させる、または電極203とワーク20  
4との間に加工液205を供給する加工液供給装置208と、電極203とワー  
ク204との間に電圧を印加してパルス状の放電を発生させる放電表面処理用電  
15 源206とを備えて構成される。

ここで、電極203は例えばCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>（炭化クロム）粉末201とCo（コバルト）粉末202とから構成されており、炭化物を形成しにくい材料であるCoを例えれば70体積%含むものである。なお、電極203とワーク204の相対位置を制御する駆動装置などの本発明に直接関係のない部材は記載を省略している。

この放電表面処理装置によりワーク表面に被膜を形成するには、電極203とワーク204とを加工液205の中で対向配置し、加工液中において放電表面処理用電源206から電極203とワーク204との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する。極性は、  
25 電極側がマイナス、ワーク側がプラスの極性を使用する。放電のアーク柱207

は第6図に示すように電極203とワーク204との間に発生する。

以上のような放電表面処理装置を用いてワーク204に被膜を形成することにより、液中パルス放電処理により安定してワーク表面に厚膜の被膜を形成することができる。

## 5 実施の形態2

第7図は、この発明の実施の形態2にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図である。第7図において、金型の上パンチ703、金型の下パンチ704、金型のダイ705で囲まれた空間には、Ti(チタン)粉末701及びCo(コバルト)粉末702からなる混合粉末が充填される。そして、この混合粉末を圧縮成形することにより圧粉体を形成する。放電表面処理加工に当たっては、この圧粉体が放電電極とされる。電極を作製する際の粉末を圧縮成形プレス圧は約100MPaであり、加熱温度は400°Cから800°Cの範囲で変化させた。

上述した実施の形態1では、炭化物であるCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(炭化クロム)粉末と金属であるCo(コバルト)粉末とを混合して製造した電極での被膜形成の特徴について述べたが、本実施例では、金属であるTi(チタン)粉末とCo(コバルト)粉末とを混合して電極を製造した場合について説明する。Ti(チタン)とCo(コバルト)はともに金属であるが、違いは、Ti(チタン)が活性な材料であり加工液である油中での放電の雰囲気下で炭化物であるTiC(炭化チタン)に極めてなり易い材料であるのに対し、Co(コバルト)は炭化物を形成しにくい材料であるという点である。

実施の形態2では実施の形態1の場合と同様に電極中におけるTi(チタン)粉末の含有率をTi(チタン)粉末100体積%、すなわち電極内のCoが0体積%の場合からCo(コバルト)粉末の含有量を順次増やし、膜の成形の状態がどのようになるか調べた。ここで、Ti(チタン)粉末は、粒径3μmから4μm程度の粉末を使用し、Co(コバルト)粉末は粒径4μm～6μm程度の粉末を使用した。Ti(チタン)は粘りのある材料であるため微粉の製造が困難

であるので、脆い材料である  $TiH_2$  (水素化チタン) を粒径  $3 \mu m$  から  $4 \mu m$  程度にボールミルで粉碎し、その粉末を使用して圧縮成形した後、加熱して水素を放出させて  $Ti$  の粉末とした。

電極材料が、  $Ti$  (チタン) 100 体積%の場合には、被膜は  $TiC$  (炭化チタン) となり、膜厚は  $10 \mu m$  程度であった。しかし、炭化しにくい材料である  $Co$  の含有量を増やすにしたがい厚い被膜が形成できるようになり、電極中における  $Co$  の含有量が 40 体積%を超えると安定して厚膜が形成しやすくなることが判明した。そして、電極中における  $Co$  の含有量が 50 体積%をこえると十分な厚みの厚膜を形成できるため好ましいことが判明した。この結果は、実施の形態 1 で示した結果とほぼ同じ結果である。これは、電極中に含まれる  $Ti$  (チタン) は、加工液である油中での放電の雰囲気では炭化物である  $TiC$  (炭化チタン) になってしまい初めから炭化物を混合するのと同じような結果になるためであると推察される。実際に被膜の成分を X 線回折により分析すると、  $TiC$  (炭化チタン) の存在を示すピークは観察されるが、  $Ti$  (チタン) の存在を示すピークは観察されなかった。

したがって、  $Ti$  (チタン) 粉末と  $Co$  (コバルト) 粉末とを混合して電極を製造した場合についても、電極内に炭化しにくい材料あるいは炭化しない材料としての  $Co$  (コバルト) 粉末を 40 体積%以上含有させた電極とすることによって、放電表面処理によりワーク表面に安定して厚い被膜を形成することができる。

なお、本実施の形態においては  $Ti$  (チタン) 粉末と混合して電極を構成する炭化物を形成しにくい材料として  $Co$  (コバルト) を用いた場合を例に挙げたが、  $Ni$  (ニッケル)、  $Fe$  (鉄) なども同様の結果を得られる材料であり、本発明に用いて好適である。

### 実施の形態 3

第 8 図は、この発明の実施の形態 3 にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図である。第 8 図において、金型の上パンチ 803、金型の下パンチ 804、金型のダイ 805 で囲まれた空間には、  $Cr$  (クロム) 粉

末 801 及び Co (コバルト) 粉末 802 からなる混合粉末が充填される。そして、この混合粉末を圧縮成形することにより圧粉体を形成する。放電表面処理加工に当たっては、この圧粉体が放電電極とされる。電極を作製する際の粉末を圧縮成プレス圧は約 100 MPa であり、加熱温度は 400°C から 800°C の範囲  
5 形で変化させた。

実施例 2 では、炭化物を形成しやすい金属である Ti (チタン) 粉末と炭化しにくい材料である Co (コバルト) 粉末とを混合した電極での被膜形成の場合について説明したが、本実施例では、炭化物を形成する金属である Cr (クロム) の粉末と炭化物を形成しにくい材料である Co (コバルト) の粉末とを混合して  
10 電極を製造した場合について説明する。

実施の形態 3 では実施の形態 1 の場合と同様に電極中における Cr (クロム) 粉末の含有率を Cr (クロム) 粉末 100 体積%、すなわち電極内の Co が 0 体積% の場合から Co (コバルト) 粉末の含有量を順次増やし、膜の成形の状態が  
どのようになるか調べた。ここで、Cr (クロム) 粉末は粒径 3 μm から 4 μm  
15 程度の粉末を使用し、Co (コバルト) 粉末は粒径 4 μm ~ 6 μm 程度の粉  
末を使用した。

電極材料が、Cr (クロム) 100 体積% の場合には、被膜の膜厚は 10 μm  
程度であった。しかし、被膜成分を X 線回折により分析すると、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) の存在を示すピークと、Cr (クロム) の存在を示すピークが観察された。すなわち、Cr (クロム) は炭化しやすい材料ではあるが Ti (チタン) の  
20 ような材料に比べると炭化しやすさは低く、電極中に Cr (クロム) が含まれて  
いる場合にはその一部が炭化物になり、一部は金属の Cr (クロム) のまま被膜  
となるということになる。

電極成分として Cr (クロム) を使用する場合にも、炭化しにくい材料である  
25 Co の含有量を増やすにしたがい被膜は厚くできるようになることが判明した。  
但し、その割合は実施の形態 1 および実施の形態 2 の場合のように電極成分に炭  
化物が含まれている場合や炭化物に極めてなり易い材料が含まれている場合より

も少なくともよく、電極中におけるC<sub>o</sub>の含有量が20体積%を超えるころから厚膜が形成しやすくなることが判明した。

C<sub>o</sub>の量を変化させた場合の被膜の厚みの変化を第9図に示す。使用した放電のパルス条件は、実施例1および実施例2の場合と同じで、ピーク電流値i<sub>e</sub>=5 10 A、放電持続時間（放電パルス幅）t<sub>e</sub>=64 μs、休止時間t<sub>o</sub>=128 μsであり、15 mm×15 mmの面積の電極で被膜を形成した。極性は、電極がマイナス、ワークがプラスの極性を使用した。処理時間は15分である。

以上のように、炭化物を形成し易い材料の中にも炭化のし易さには差異があり、炭化しにくい材料ほどより厚膜を形成しやすい傾向がある。これは、厚膜を形成する条件が、被膜となった材料中に炭化物にならず金属のまま存在する材料の割合が所定量あることであるためと推察される。実施の形態1から実施の形態3に示した結果などから考察すると、被膜中に金属として残る材料の割合が体積で30%程度以上存在することが緻密な厚膜を形成するための必要条件と考えられる。

また、加工液である油中での放電の雰囲気での金属材料の炭化のしやすさについては、明確なデータはないが、上記において説明したような実験データなどから考えるとエリンガム図に示されている炭化する場合に必要なエネルギーの大きさが参考になると考えられる。エリンガム図によると、Ti（チタン）はきわめて炭化しやすいことが示されており、Cr（クロム）はTiに比べると炭化しにくいといえる。炭化物を形成し易い材料のなかでも、TiやMo（モリブデン）は炭化しやすく、Cr（クロム）やSi（シリコン）などは比較的炭化しにくい材料であると考えられ、これらは実際の実験結果ともよく合致する結果である。

上述したように、Cr（クロム）粉末とCo（コバルト）粉末とを混合して電極を製造した場合についても、電極内に炭化しにくい材料あるいは炭化しない材料としてのCo（コバルト）粉末を40体積%以上含有させた電極とすることによって、放電表面処理によりワーク表面に安定して厚い被膜を形成することができる。そして、この場合には特に電極中にCoを20体積%以上含有させた電極であればワーク表面に安定して厚い被膜を形成することができる。

なお、本実施の形態においてはCr（クロム）粉末と混合して電極を構成する炭化物を形成しにくい材料としてCo（コバルト）を用いた場合を例に挙げたが、Ni（ニッケル）、Fe（鉄）なども同様の結果を得られる材料であり、本発明に用いて好適である。

#### 5 実施の形態4

第10図は、この発明の実施の形態4にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図である。第10図において、金型の上パンチ1005、金型の下パンチ1006、金型のダイ1007で囲まれた空間には、Mo（モリブデン）粉末1001、Cr（クロム）粉末1002、Si（シリコン）粉末1003及びCo（コバルト）粉末1004からなる混合粉末が充填される。粉末の配合比率は、Mo（モリブデン）28重量%、Cr（クロム）17重量%、Si（シリコン）3重量%、Co（コバルト）52重量%である。この場合のCo（コバルト）の体積%は約50%である。そして、この混合粉末を圧縮成形することにより圧粉体を形成する。放電表面処理加工に当たっては、この圧粉体が放電電極とされる。

Mo（モリブデン）28重量%、Cr（クロム）17重量%、Si（シリコン）3重量%、Co（コバルト）52重量%の比率は、高温環境下での耐磨耗のための材料として使用される組み合わせである。このような比率で配合された電極は、材料の持つ硬さと、高温環境下でCr（クロム）が酸化してできる $\text{Cr}_2\text{O}_3$ （酸化クロム）が潤滑性を発揮することから耐磨耗の効果を発揮する。

電極を作製する際の粉末を圧縮成形するプレス圧は約100MPa、加熱温度は600°Cから800°Cの範囲とした。プレスの際には、成形性をよくするために、プレスする粉末に少量（重量で2%から3%）のワックスを混合した。ワックスは加熱の際に除去される。粉末は各材料とも粒径2μm～6μm程度の粉末を使用した。使用した放電のパルス条件は、ピーク電流値 $i_e = 10\text{ A}$ 、放電持続時間（放電パルス幅） $t_e = 64\text{ }\mu\text{ s}$ 、休止時間 $t_o = 128\text{ }\mu\text{ s}$ 、15mm×15mmの面積の電極で被膜を形成した。極性は、電極がマイナス、ワーク

がプラスの極性を使用した。

以上のようにして作製した電極を用いることにより第6図と同様の放電表面処理装置を構成することができる。そして、該放電表面処理装置により液中パルス放電処理によりワーク表面に被膜を形成したところ、ワーク材料に加工液である  
5 油中でのパルス放電による歪を生じることなく厚い被膜を形成することができた。また、形成された被膜が高温環境下で耐磨耗性を発揮することも確認され、良質の厚膜を形成することができた。

上述したような比率で材料を混合して作製した電極を用いて液中パルス放電処理によりワーク表面に被膜を形成することで耐磨耗性等の各種機能を有する被膜  
10 が得られるが、このような材料としては、他に「Cr (クロム) 25重量%、Ni (ニッケル) 10重量%、W (タンクステン) 7重量%、Co (コバルト) 残」、または「Cr (クロム) 20重量%、Ni (ニッケル) 10重量%、W (タンクステン) 15重量%、Co (コバルト) 残」などのステライトなどが挙げられる。ステライトは耐蝕性、高温硬さに優れるため、通常これらの性質の必要な  
15 部分に溶接などによりコーティング処理がなされる材料であり、耐蝕性、高温硬さを要する際のコーティング処理に好適である。

また、「Cr (クロム) 15重量%、Fe (鉄) 8重量%、Ni (ニッケル) 残」、「Cr (クロム) 21重量%、Mo (モリブデン) 9重量%、Ta (タンタル) 4重量%、Ni (ニッケル) 残」、「Cr (クロム) 19重量%、Ni (ニッケル) 53重量%、Mo (モリブデン) 3重量%、(Cb + Ta) 5重量%、Ti (チタン) 0.8重量%、Al (アルミ) 0.6重量%、Fe (鉄) 残」などのニッケル基の配合の材料は耐熱性を発揮する材料であり、耐熱性を要する際のコーティング処理に好適である。

### 実施の形態 5

25 第11図は、この発明の実施の形態5にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図である。第11図において、金型の上パンチ1103、金型の下パンチ1104、金型のダイ1105で囲まれた空間には、ステラ

イト合金粉末（Co、Cr、Niの合金の粉末）1101が充填される。そして、この混合粉末を圧縮成形することにより圧粉体を形成する。放電表面処理加工に当たっては、この圧粉体が放電電極とされる。

粉末1101は、Co（コバルト）、Cr（クロム）、Ni（ニッケル）などを所定の合金比率で混合して作った合金（ステライト）を粉末にしたものである。粉末にする方法は、例えばアトマイズ法や、合金をミルなどにより粉碎する方法が挙げられる。いずれの方法においても粉末粒一つ一つが合金（第11図の場合はステライト）になっている。合金粉末をダイ1105とパンチ1103、1104により圧縮成形する。場合によっては、電極の強度を増すためにその後加熱処理を行なっても良い。ここでは、「Cr（クロム）20重量%、Ni（ニッケル）10重量%、W（タンクステン）15重量%、Co（コバルト）残」の合金比率の合金の粉末を使用した。この場合のCo（コバルト）の体積%は40%以上である。

粉末を圧縮成形するプレス圧は約100MPa、加熱温度は600°Cから800°Cの範囲とした。プレスの際には、成形性をよくするために、プレスする粉末に少量（重量で2%から3%）のワックスを混合した。ワックスは加熱の際に除去される。粉末は各材料とも粒径2μm～6μm程度の粉末を使用した。使用した放電のパルス条件は、ピーク電流値i<sub>e</sub>=10A、放電持続時間（放電パルス幅）t<sub>e</sub>=64μs、休止時間t<sub>o</sub>=128μs、15mm×15mmの面積の電極で被膜を形成した。極性は、電極がマイナス、ワークがプラスの極性を使用した。

以上のようにして作製した電極を用いて構成した本実施の形態にかかる放電表面処理装置を示す概略構成図を第12図に示す。第12図に示すように放電表面処理装置は、上述した合金比率の合金粉末からなる電極1202と、加工液1204である油と、電極1202とワーク1203とを加工液中に浸漬させる、または電極1202とワーク1203との間に加工液1204を供給する加工液供給装置1208と、電極1202とワーク1203との間に電圧を印加してパル

ス状の放電を発生させる放電表面処理用電源1205とを備えて構成されている。電極1202は合金粉末1201からできている。なお、放電表面処理用電源1205とワーク1203の相対位置を制御する駆動装置などの本発明に直接関係のない部材は記載を省略している。

5 この放電表面処理装置によりワーク表面に被膜を形成するには、電極1202とワーク1203とを加工液1204の中で対向配置し、加工液中において放電表面処理用電源1205から電極1202とワーク1203との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する。極性は、電極側がマイナス、ワーク側がプラスの極性を使用する。第12  
10 図に示すように放電のアーク柱1206は電極1202とワーク1203との間に発生する。

放電毎に電極材料がワーク側に供給される。電極材料は粉末から成っているが合金を粉末化したものを使用しているので材質が均一であり、電極1202に供給される場合にも材質のばらつきがない。その結果、電極材料の材質の不均一に起因した成分のばらつきのない良質の被膜を形成することができる。

各材料の粉末を混合して所定の組成の電極を製造する場合には、粉末の混合のばらつきにより一定した材料の性能が得られないという問題が生じうる。本発明者らの研究によると、各材料の粉末を混合して所定の組成の電極を製造する場合には複数の粉末を混合するため完全に均一に混合するということが極めて困難であり、電極の個体間のばらつき、あるいは、1つの電極の中でも場所によるばらつきが発生しうることが判明した。これは炭化物を形成しやすい材料を含んだ電極の場合には影響が大きい。例えば、後述する合金のようにMo (モリブデン) やTi (チタン) など炭化しやすい材料が偏在した場合には、その部分のみ厚膜を形成しにくくなってしまう。被膜中の成分とともに、膜厚も均一でなくなってしまうという問題がある。

しかしながら、本実施の形態に示したように複数の元素を所定の比率で合金化

した合金材料の粉末を作り、その粉末から電極を製造することで、電極の成分上のばらつきをなくすことが可能となった。そして、該電極を用いて放電表面処理を行うことにより安定してワーク表面に厚膜の被膜を形成することが可能であり、形成した被膜の被膜成分も均一な状態にすることが可能となった。

5 したがって、以上のような電極を用いた放電表面処理装置を用いてワーク 12 0 3 に被膜を形成することにより、液中パルス放電処理により安定してワーク表面に被膜成分も均一な厚膜を形成することができる。

上記においては、「Cr (クロム) 20重量%、Ni (ニッケル) 10重量%、  
10 W (タンクステン) 15重量%、Co (コバルト) 残」の合金比率の合金を粉末化した材料を使用したが、粉末化する合金は他の配合の合金でももちろんよく、  
15 例えば、「Cr (クロム) 25重量%、Ni (ニッケル) 10重量%、W (タンクステン) 7重量%、Co (コバルト) 残」の合金比率の合金を用いることもできる。また、「Mo (モリブデン) 28重量%、Cr (クロム) 17重量%、Si (シリコン) 3重量%、Co (コバルト) 残」、「Cr (クロム) 15重量%、  
20 Fe (鉄) 8重量%、Ni (ニッケル) 残」、「Cr (クロム) 21重量%、Mo (モリブデン) 9重量%、Ta (タンタル) 4重量%、Ni (ニッケル) 残」、「Cr (クロム) 19重量%、Ni (ニッケル) 53重量%、Mo (モリブデン) 3重量%、(Cb + Ta) 5重量%、Ti (チタン) 0.8重量%、Al (アルミ) 0.6重量%、Fe (鉄) 残」の合金比率の合金でもよい。但し、合金の  
25 合金比率が異なると材料の硬さなどの性質が異なるため、電極の成形性・被膜の状態に多少の差異が生じる。

電極材料の硬さが硬い場合には、プレスによる粉末の成形が困難になる。また、加熱処理により電極の強度を増す場合にも加熱温度を高めにするなどの工夫が必要である。例を挙げると、「Cr (クロム) 25重量%、Ni (ニッケル) 10重量%、W (タンクステン) 7重量%、Co (コバルト) 残」の合意金比率の合金は比較的やわらかく、「Mo (モリブデン) 28重量%、Cr (クロム) 17重量%、Si (シリコン) 3重量%、Co 残」の合金比率の合金は比較的硬い材

料である。電極の加熱処理の場合には、電極に必要な硬さを与えるために、前者よりも後者の方が平均して 100°C 前後高めに設定する必要がある。

また、厚膜の形成のしやすさは、実施の形態 1 乃至実施の形態 4 に示したように、被膜の中に含まれる金属の量が多くなるにしたがって容易になる。電極の成分である合金粉に含まれる材料としては、炭化物を形成しにくい材料である、 Co (コバルト) 、 Ni (ニッケル) 、 Fe (鉄) が多いほど緻密な厚膜を形成しやすくなる。

種々の合金粉末で試験を実施したところ、電極中における炭化物を形成しにくいもしくは形成しない材料の含有率が 40 体積%を超えると安定して厚膜が形成しやすくなることが判明した。そして、電極中における Co の含有量が 50 体積%をこえると十分な厚みの厚膜を形成できるためより好ましいことが判明した。合金での材料の体積%は定義しにくいが、ここでは、混合するそれぞれ粉末の重量をそれぞれの材料の密度で割った値の比率を体積%としている。合金として混合する材料の元々の比重が近い材料であれば、重量%とほぼ同じになるのはいうまでない。

また、炭化物を形成しにくい材料である Co (コバルト) 、 Ni (ニッケル) 、 Fe (鉄) 以外に合金の成分として混合される材料が炭化物を形成する材料であっても、その中で相対的に炭化物を形成しにくい材料である場合には、被膜中には Co (コバルト) 、 Ni (ニッケル) 、 Fe (鉄) 以外の金属成分がふくまれることになり、 Co (コバルト) 、 Ni (ニッケル) 、 Fe (鉄) の比率は、さらに少なくとも緻密な厚膜を形成することができる。

Cr (クロム) と Co (コバルト) の 2 元素の合金の場合には、電極中における Co (コバルト) の含有率が 20 体積%を超えるころから厚膜が形成しやすくなることが判明した。ここでいう Co (コバルト) の体積%とは、前述のように、  
( (Co の重量% ) / (Co の比重) ) ÷ ( ( (Cr の重量% ) / (Cr の比重) ) + ( (Co の重量% ) / (Co の比重) ) ) である。Cr (クロム) は炭化物を形成する材料であるが、Ti などの活性な材料と比べると炭化物を形成し

にくい材料である。被膜成分をX線回折・XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 等により分析すると、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (炭化クロム) の存在を示すピークと、Cr (クロム) の存在を示すデータが観察された。すなわち、Cr (クロム) の場合には、炭化し易い材料ではあるが、Ti (チタン) のような材料に比べると炭化しやすさは低く、電極中にCr (クロム) が含まれている場合には、その一部が炭化物になり、一部は金属のCr (クロム) のまま被膜となるということになる。以上の結果などから考察すると、被膜中に金属として残る材料の割合が体積で30%程度以上存在することが緻密な厚膜を形成するための必要であると考えられる。

#### 10 実施の形態 6

第13図は、この発明の実施の形態6にかかる放電表面処理用電極およびその製造方法の概念を示す断面図である。第13図において、金型の上パンチ1303、金型の下パンチ1304、金型のダイ1305で囲まれた空間には、Co合金粉末1301にCo (コバルト) 粉末1302を混合した混合粉末が充填される。そして、この混合粉末を圧縮成形することにより圧粉体を形成する。放電表面処理加工に当たっては、この圧粉体が放電電極とされる。粉末を圧縮成形するプレス圧は約100MPa、加熱温度は600°Cから800°Cの範囲とした。

Co合金粉末1301の合金比率は、「Mo (モリブデン) 28重量%、Cr (クロム) 17重量%、Si (シリコン) 3重量%、Co (コバルト) 残」であり、Co合金粉末1301はこのような合金比率の合金材料を粉末化したものである。Co合金粉末1301およびCo粉末1302はいずれも粒径2μmから6μm程度のものを使用した。「Mo (モリブデン) 28重量%、Cr (クロム) 17重量%、Si (シリコン) 3重量%、Co (コバルト) 残」の合金比率の合金は、高温環境下での耐磨耗のための材料として使用される合金である。この合金は、材料の持つ硬さと、高温環境化でCr (クロム) が酸化してできるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化クロム) が潤滑性を発揮することから耐磨耗の効果を有効に発揮する。したがって、この合金の粉末を含む電極を用いることで耐磨耗性に優れた被

膜を形成することができる。

但し、放電表面処理により被膜形成をする場合には、そのままの組成の合金粉末のみから電極を製造することもできるにはできるが、材料の硬さのためプレスによる圧縮成形の際の成形性に多少問題があり、電極の品質にばらつきを生じやすいという問題と、炭化物を形成しやすいMo（モリブデン）が比較的多く含まれているために、緻密な被膜を形成しにくい場合があるという問題がある。  
5

以上のような問題がある場合に、Co（コバルト）の粉末を更に混合することにより、厚膜の形成しやすさを向上させることが可能となる。「Mo（モリブデン）28重量%、Cr（クロム）17重量%、Si（シリコン）3重量%、Co（コバルト）残」の合金比率の合金粉末のみより電極を作製し、該電極を用いた放電表面処理装置を構成して被膜を形成した場合には、形成された被膜中の空間率が10%程度である。それに対して、「Mo（モリブデン）28重量%、Cr（クロム）17重量%、Si（シリコン）3重量%、Co（コバルト）残」の合金比率の合金粉末にCo（コバルト）粉末を20重量%程度混合した混合粉末により電極を作製し、該電極を用いた放電表面処理装置を構成して被膜を形成した場合には、被膜中の空間率を3%から4%程度に低減することができる。したがって、「Mo（モリブデン）28重量%、Cr（クロム）17重量%、Si（シリコン）3重量%、Co（コバルト）残」の合金比率の合金粉末にCo（コバルト）粉末を20重量%程度混合した混合粉末により作製した電極を用いることにより、耐磨耗の効果を有しつつ緻密な厚膜を形成することができる。このような効果を奏する材料としては、Coの他にNiやFeを用いることができ、また、これらの材料のうち複数を混合することもできる。  
10  
15  
20

#### 実施の形態 7

第14図は、航空機エンジン材料の変遷を示す図である。航空機エンジン例えばエンジンブレードは高温環境下で使用されるため、材質として耐熱合金が使用される。以前は普通の鋳造品が使用されていたが、現在では、単結晶合金・一方向凝固合金などの特殊な鋳造品が使用される。これらの材料は高温環境において

の使用に耐えられる材料であるが、溶接のように局部に熱が入り温度の大きな不均一が生じた場合には割れやすいという欠点がある。また、航空機エンジン全体としてみても、溶接や溶射で他の材料を付着させる場合が多いので、局部に集中した入熱にて割れが発生しやすく歩留まりが悪いという問題があった。

5 溶接では、放電電流が連続して流れるため、ワーク上のアークの点が短時間では移動せず、強く加熱されてしまう。一方、本発明の実施の形態では、短時間（数  $\mu$  s から数十  $\mu$  s 程度の時間）で放電電流を停止させるため、熱の集中がない。図 3 に示したパルス幅  $t_e$  の時間が放電が発生している時間であり、放電遅れ時間  $t_d$ 、および、休止時間  $t_0$  は、放電が発生していない、すなわち、ワークに熱が入らない時間である。また、1 つの放電パルスが終了した場合、次に発生する放電パルスは、別の場所に発生するので、溶接と比べて熱の集中の少ないことがわかる。

10 本実施の形態では、この単結晶合金あるいは一方向凝固合金への金属被膜の形成に放電表面処理を実行しつつ液中のパルス放電により入熱を分散させることで割れを防ぐことができる。しかも従来のように溶接や溶射によらないで、放電表面処理の電極材料として炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を 15 40 体積%以上含む電極を用いることにより厚膜の被膜を得ることができ、この結果、割れを生じないで厚膜の被膜を形成することができる。

## 20 産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる放電表面処理用電極は、被加工物表面に被膜を形成する表面処理関連産業に用いられるのに適しており、特に被加工物表面に厚膜を形成する表面処理関連産業に用いられるのに適している。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属粉末、金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極において、電極材料として炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を40体積%以上含むことを特徴とする放電表面処理用電極。  
5
2. 前記炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料が、C<sub>0</sub>、N<sub>i</sub>またはF<sub>e</sub>であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の放電表面処理用電極。  
10
3. 金属粉末、金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成しあるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理に用いる放電表面処理用電極において、複数の元素を所定の比率で合金化した合金材料の粉末により構成されてなることを特徴とする放電表面処理用電極。  
15
4. 前記合金材料の粉末にC<sub>0</sub>、N<sub>i</sub>またはF<sub>e</sub>のうちいずれか1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の放電表面処理用電極。  
20
5. 前記合金材料が、炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を40体積%以上含むことを特徴とする請求の範囲第3項に記載の放電表面処理用電極。  
25

6. 前記合金材料の粉末にC o、N i またはF e のうちいずれか1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の放電表面処理用電極。

5 7. 前記炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料が、C o、N i またはF e であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の放電表面処理用電極。

10 8. 前記合金は、C o を主成分としてC r、N i 、Wを含むC o合金、C oを主成分としてM o、C r、S i を含むC o合金、N i を主成分としてC r、F e を含むN i合金、N i を主成分としてC r、M o、T a を含むN i合金、F e を主成分としてC r、N i 、M o、(C b+T a) 、T i 、A lを含むF e合金であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の放電表面処理用電極。

15 9. 前記合金材料の粉末にC o、N i またはF e のうちいずれか1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の放電表面処理用電極。

20 10. 金属粉末、または金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体電極と、ワークとの間にパルス状の放電を加工液中で発生させ、その放電エネルギーにより上記圧粉体電極より供給される電極材料に基づき、炭化物及び炭化物になつてない金属成分が所定割合で含まれる被膜を上記ワーク表面に形成させることを特徴とする放電表面処理方法。

25 11. 炭化物になつてない金属成分の割合は、30体積%以上とすることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の放電表面処理方法。

12. 炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料を40体積%以上含む電極を放電させることによりワーク表面に被膜を形成することを特徴とする請求の範囲第11項に記載の放電表面処理方法。

5 13. 前記炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料が、Co、NiまたはFeであることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の放電表面処理方法。

10 14. 前記ワーク材料が単結晶合金・一方向凝固合金などの方向制御合金であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の放電表面処理方法。

15 15. 金属粉末、金属の化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーにより電極材料の被膜をワーク表面に形成あるいは放電エネルギーにより電極材料が反応した物質の被膜をワーク表面に形成する放電表面処理方法において、複数の元素を所定の比率で合金化した合金材料の粉末により構成された電極を使用して被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。

20 16. 前記電極が、前記合金材料の粉末にCo、NiまたはFeのうちいずれか1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の放電表面処理方法。

17. 前記ワーク材料が単結晶合金・一方向凝固合金などの方向制御合金であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の放電表面処理方法。

25 18. 前記合金材料が、炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を40体積%以上含むことを特徴とする請求の範囲第15項に記載の放電表面処理方

法。

19. 前記電極が、前記合金材料の粉末にC o、N i またはF e のうちいずれか  
1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲

5 第18項に記載の放電表面処理方法。

20. 前記炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料が、C o、  
N i またはF e であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の放電表面処  
理方法。

10

21. 前記合金材料は、C oを主成分としてC r、N i、Wを含むC o合金、或  
いは、C oを主成分としてM o、C r、S iを含むC o合金、N iを主成分とし  
てC r、F eを含むN i合金、N iを主成分としてC r、M o、T aを含むN i  
合金、F eを主成分としてC r、N i、M o、(C b+T a)、T i、A lを含  
むF e合金であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の放電表面処理方  
法。

15

22. 前記電極が、前記合金材料の粉末にC o、N i またはF e のうちいずれか  
1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲

20 第21項に記載の放電表面処理方法。

23. 炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を40体積%以上含  
んだ粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、

前記電極とワークとを加工液中に浸漬させる、または前記電極とワークとの間  
に加工液を供給する加工液供給装置と、

前記電極と前記ワークとの間に電圧を印加してパルス状の放電を発生させる電  
源装置と

25

を備えることを特徴とする放電表面処理装置。

24. 前記炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料が、C o、N i またはF e であることを特徴とする請求の範囲第23項に記載の放電表面処理装置。

25. 複数の元素を所定の比率で合金化した合金材料の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、

前記電極とワークとを加工液中に浸漬させる、または前記電極とワークとの間に加工液を供給する加工液供給装置と、

前記電極と前記ワークとの間に電圧を印加してパルス状の放電を発生させる電源装置と

を備えることを特徴とする放電表面処理装置。

26. 前記電極が、前記合金材料の粉末にC o、N i またはF e のうちいずれか1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の放電表面処理装置。

27. 前記合金材料が、炭化物を形成しないもしくは形成しにくい金属材料を40体積%以上含むことを特徴とする請求の範囲第25項に記載の放電表面処理装置。

28. 前記電極が、前記合金材料の粉末にC o、N i またはF e のうちいずれか1種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範囲第27項に記載の放電表面処理装置。

29. 前記炭化物を形成しないもしくは炭化物を形成しにくい金属材料が、C o、

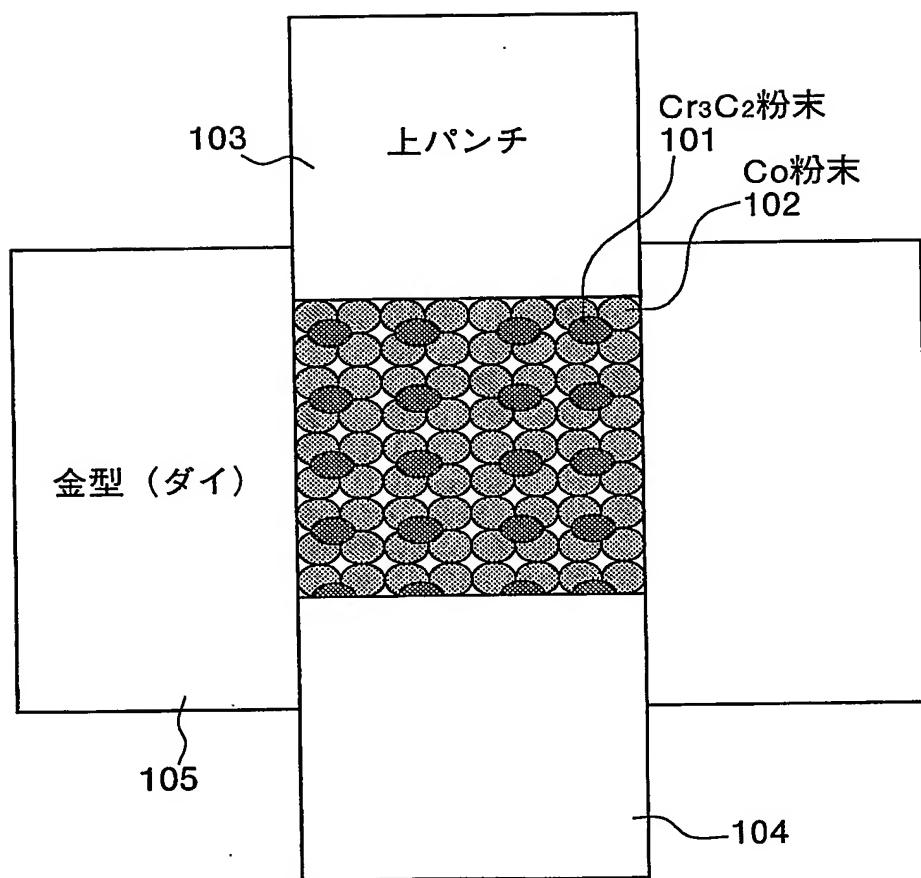
Ni または Fe であることを特徴とする請求の範囲第 27 項に記載の放電表面処理装置。

30. 前記合金材料は、Co を主成分として Cr、Ni、W を含む Co 合金、或  
5 いは、Co を主成分として Mo、Cr、Si を含む Co 合金、Ni を主成分とし  
て Cr、Fe を含む Ni 合金、Ni を主成分として Cr、Mo、Ta を含む Ni  
合金、Fe を主成分として Cr、Ni、Mo、(Cb+Ta)、Ti、Al を含  
む Fe 合金であることを特徴とする請求の範囲第 25 項に記載の放電表面処理裝  
置。

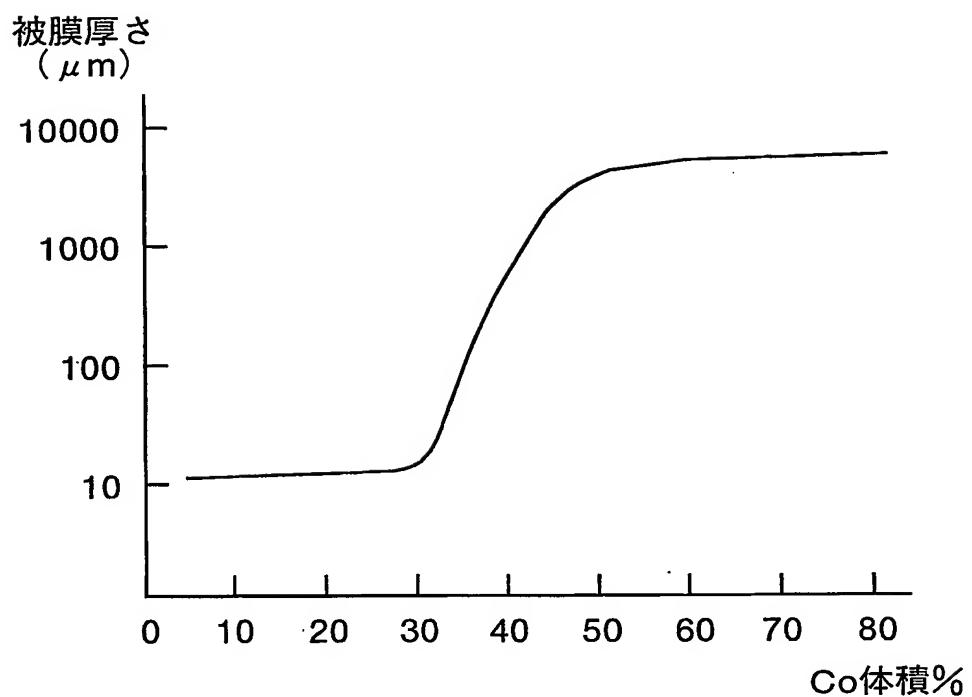
10

31. 前記電極が、前記合金材料の粉末に Co、Ni または Fe のうちいずれ  
か 1 種以上の粉末を混合した粉末より構成されてなることを特徴とする請求の範  
囲第 30 項に記載の放電表面処理装置。

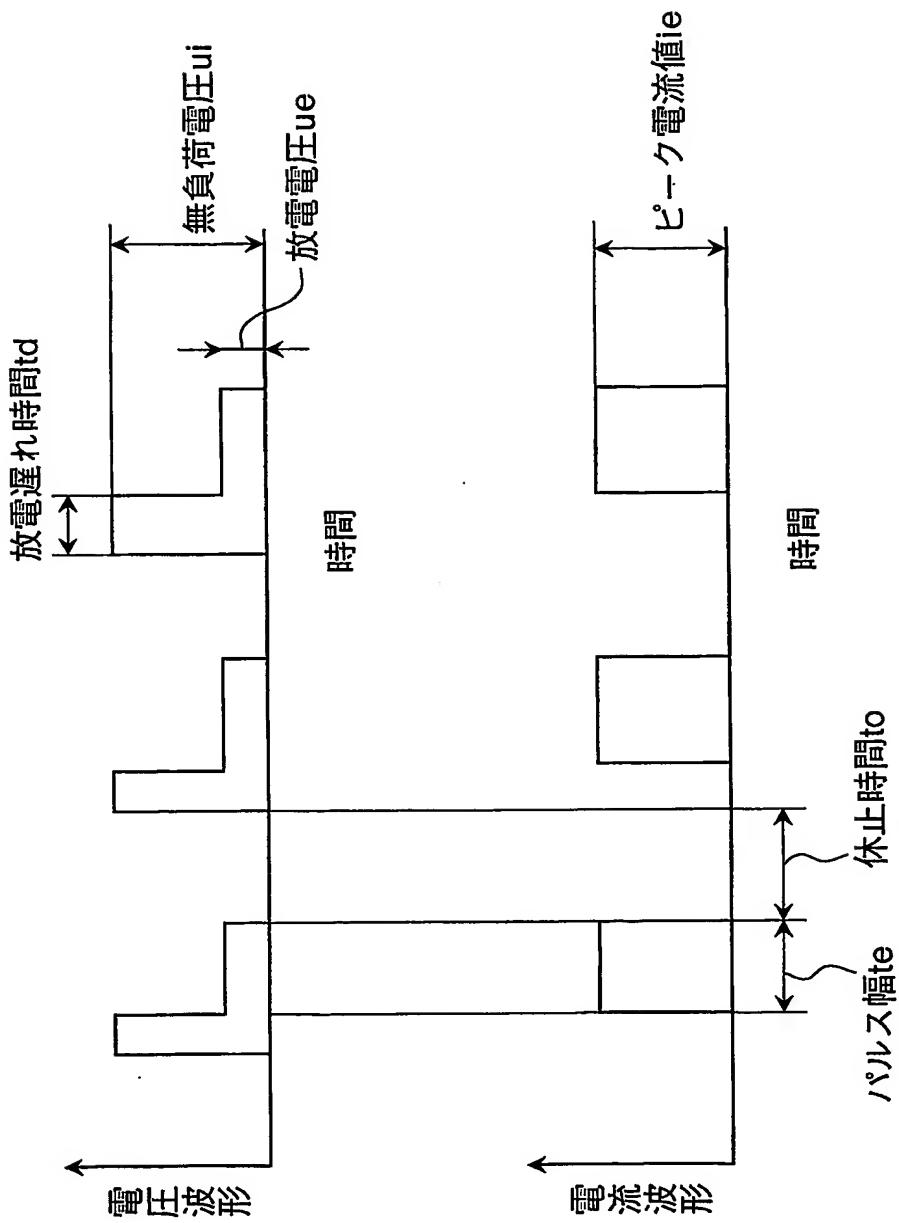
## 第1図



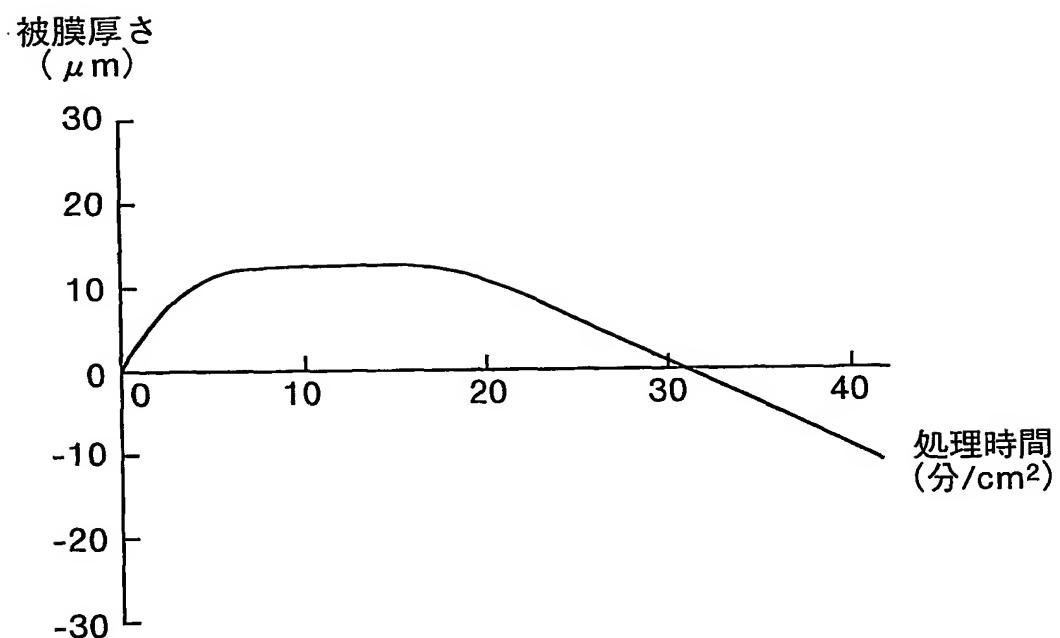
## 第2図



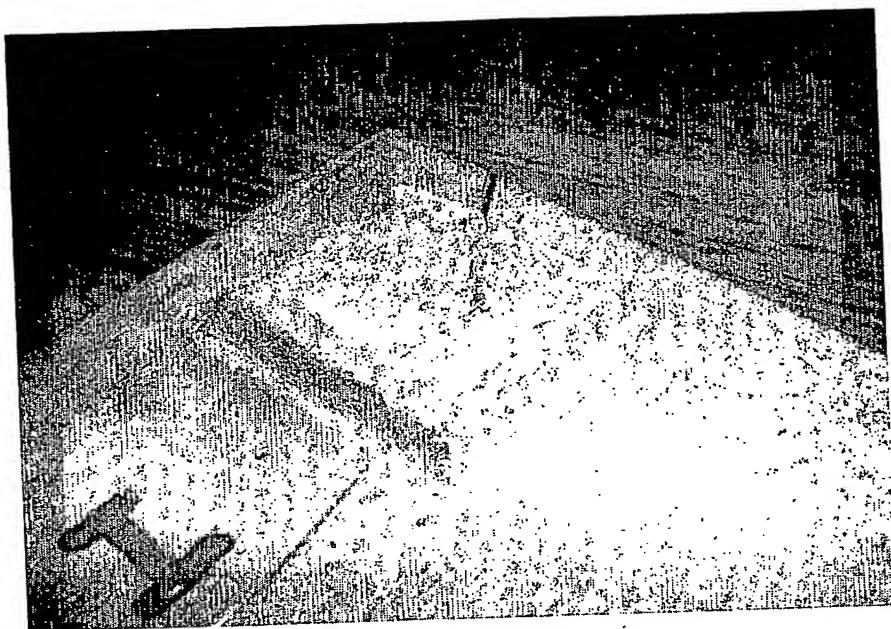
第3図



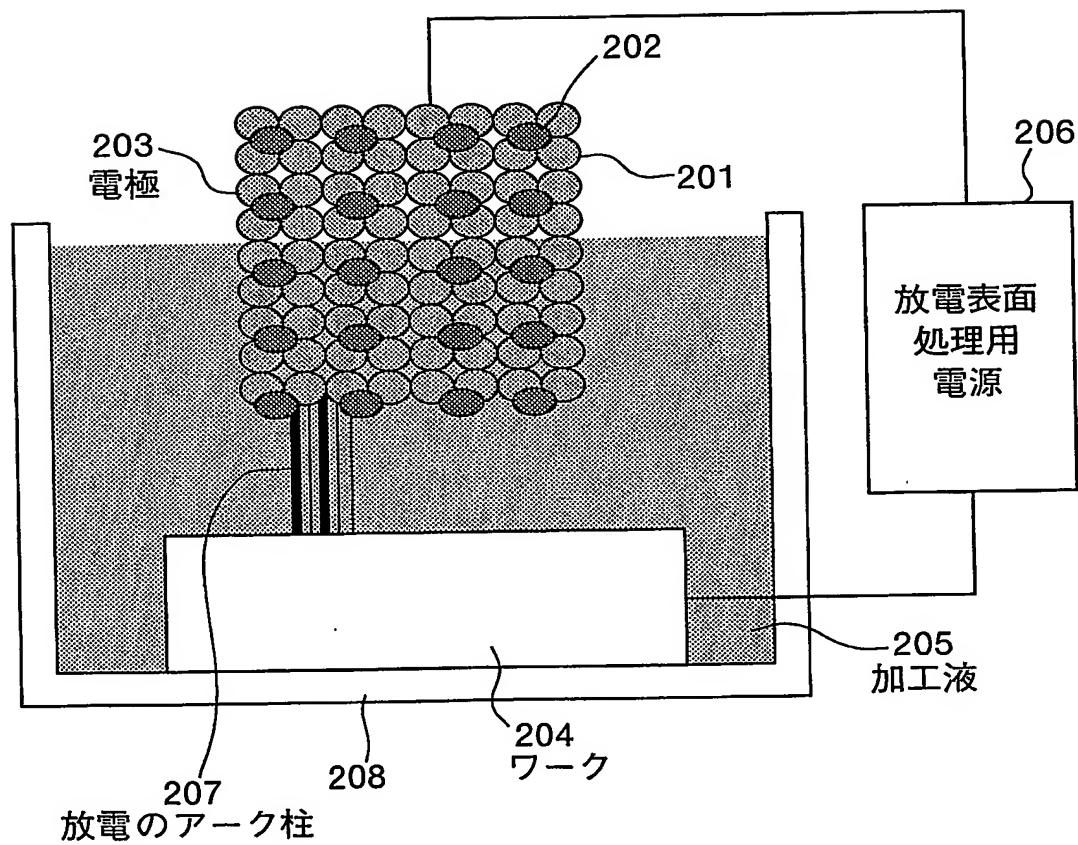
## 第4図



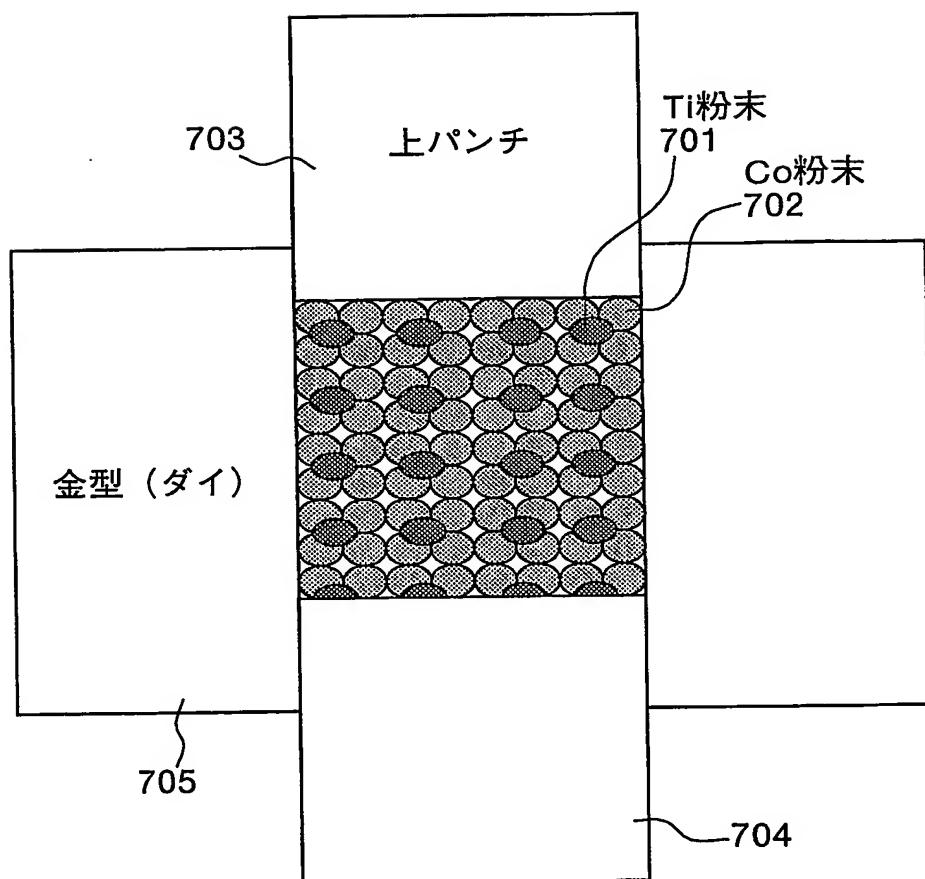
第 5 図



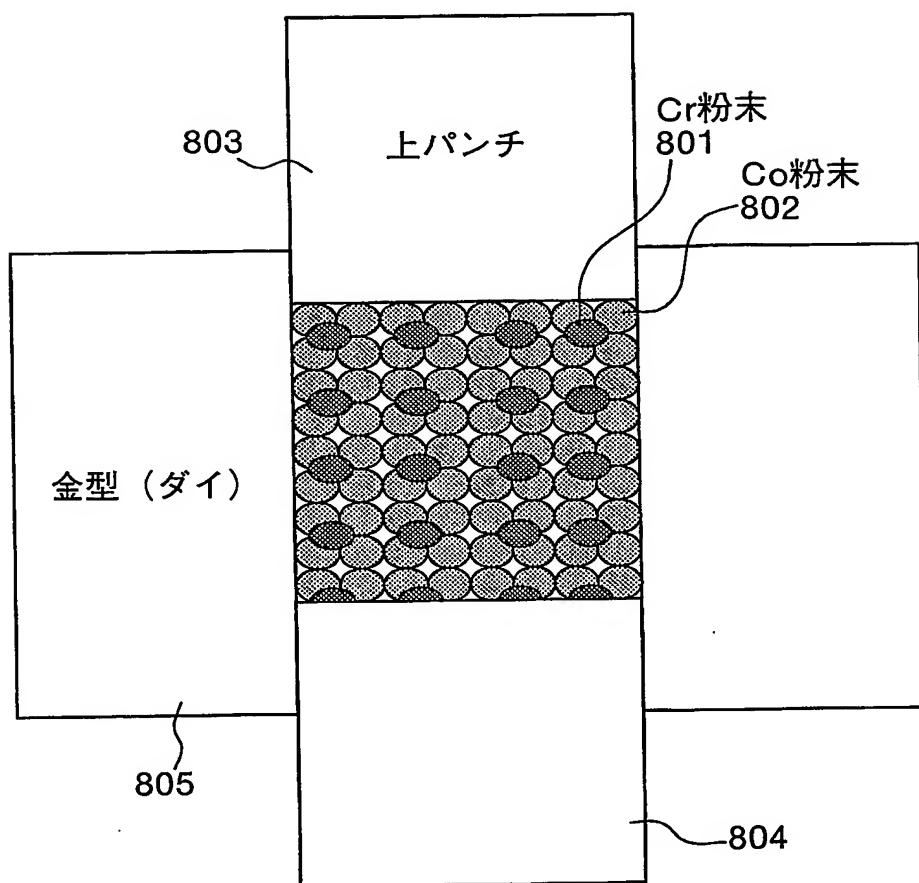
第6図



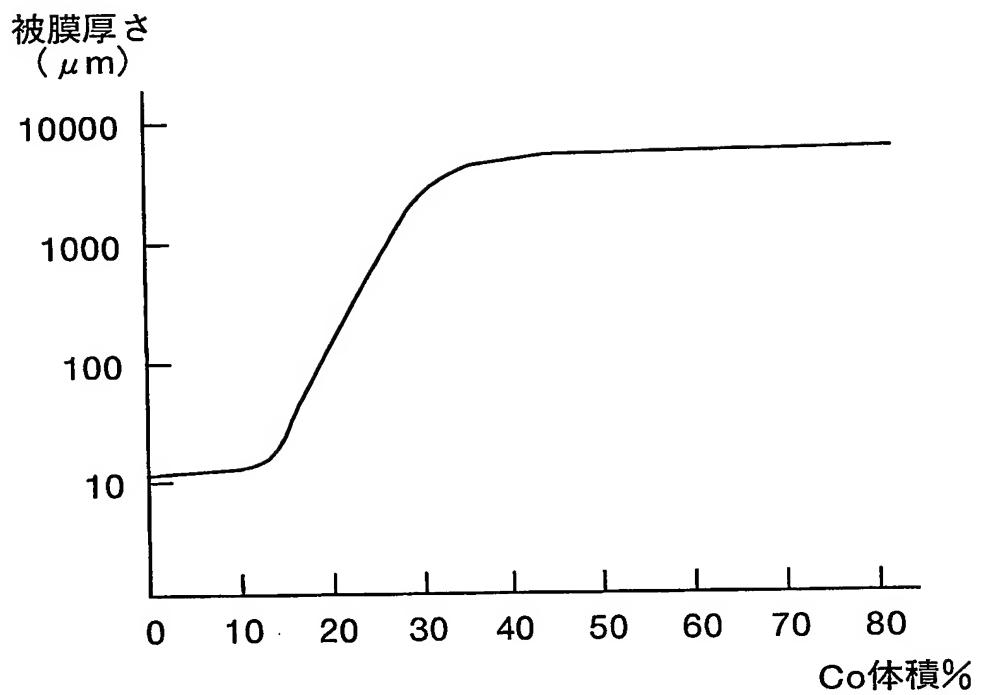
## 第7図



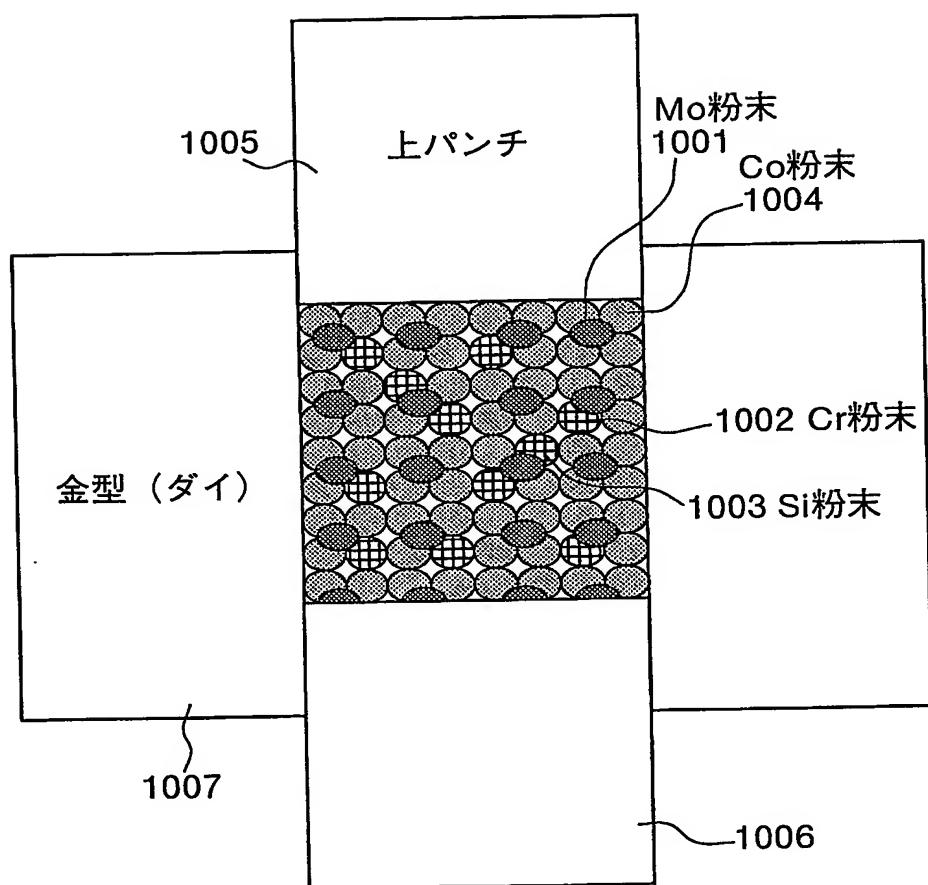
## 第8図



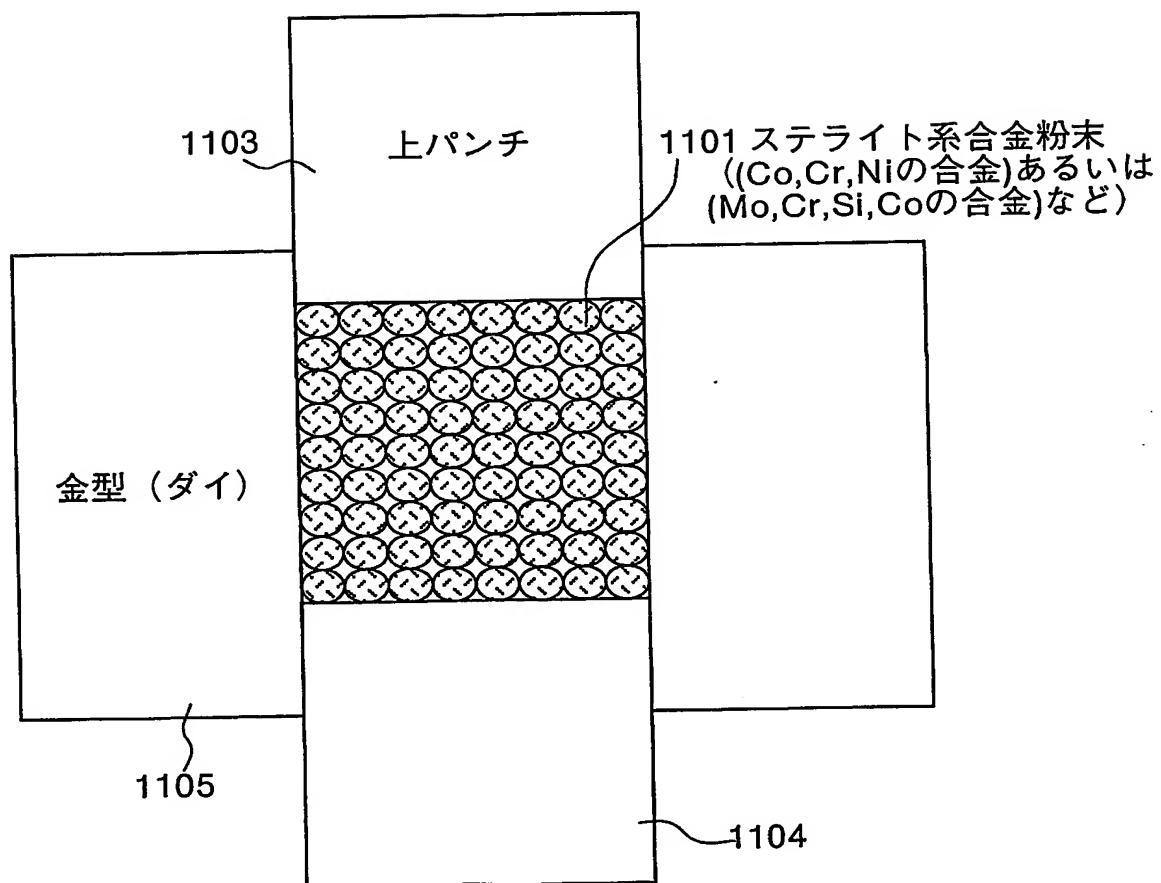
第9図



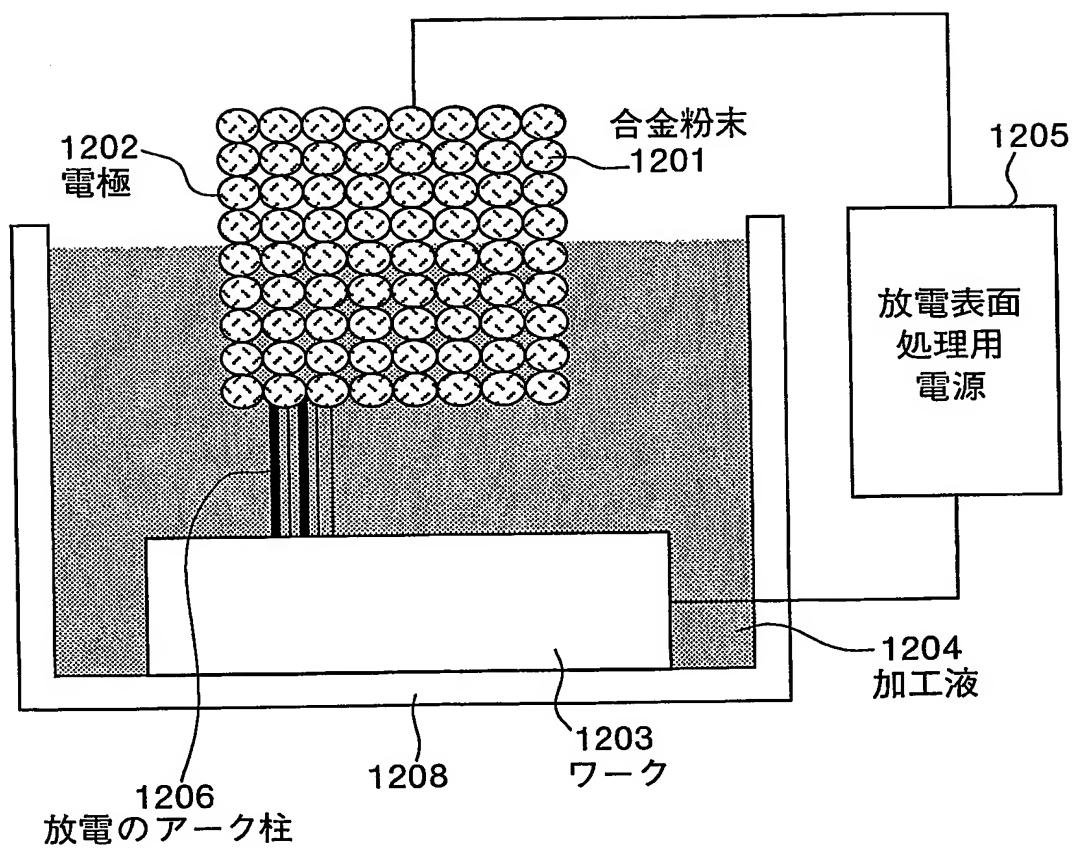
## 第10図



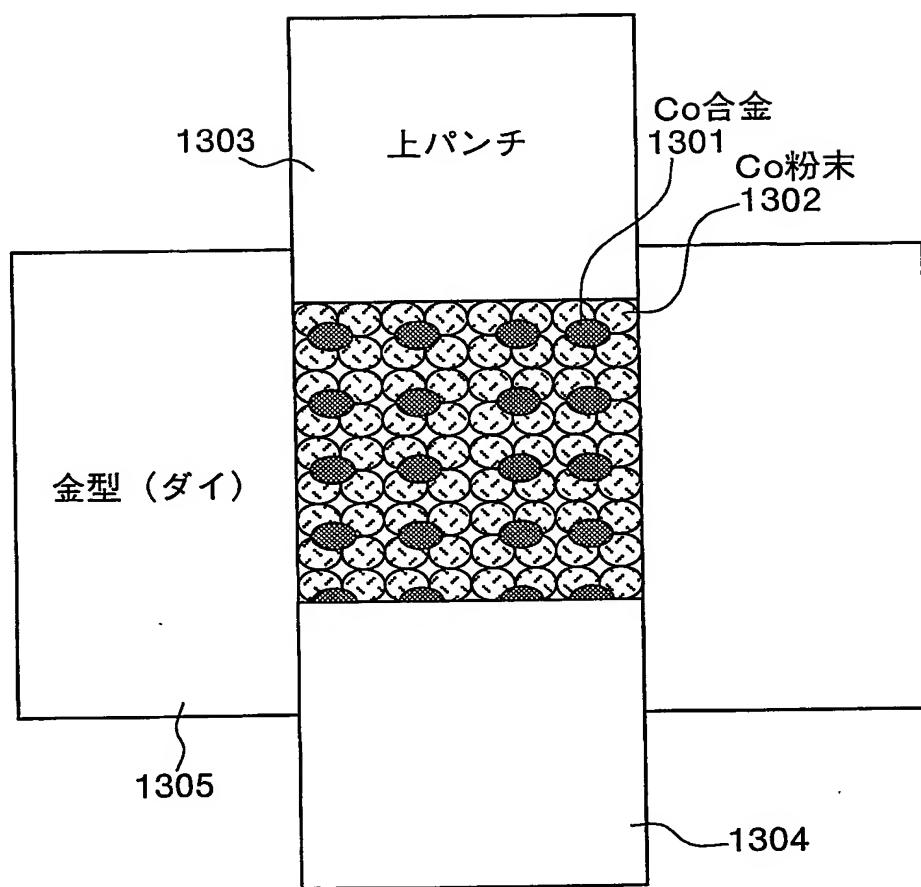
## 第11図



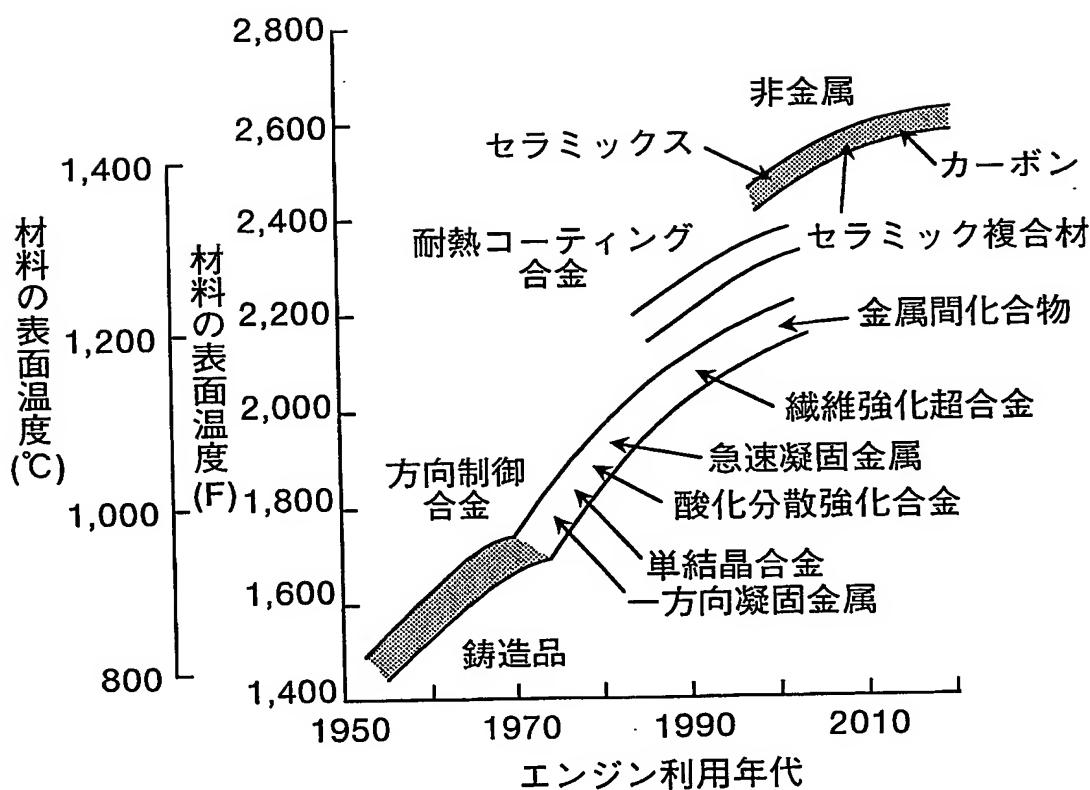
## 第12図



## 第13図



第14図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/09687

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 7-70761 A (Research Development Corp. of Japan),<br>14 March, 1995 (14.03.95),<br>(Family: none) | 1-31                  |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 November, 2003 (04.11.03)Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C23C 26/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C23C 26/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971—2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994—2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996—2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | J P 7-70761 A (新技術事業団) 1995. 03.<br>14 (ファミリーなし) | 1—31             |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

04. 11. 03

## 国際調査報告の発送日

18.11.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 正紀

4E 8520



電話番号 03-3581-1101 内線 3423

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.